

AN 1977:536805 CAPLUS
 DN 87:136805
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Polyalkylene glycol-trimellitic anhydride copolymers
 IN Fukami, Akira; Moriwaki, Toshimoto
 PA Mitsubishi Electric Corp., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C08G065-32
 CC 36-3 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 52059700	A2	19770517	JP 1975-135811	19751112
	JP 59001295	B4	19840111		
PRAI	JP 1975-135811	A	19751112		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

JP 52059700	IC	C08G065-32
	IPCI	C08G0065-32; C08G0065-00 [C*]
	IPCR	C08G0065-00 [I,C*]; C08G0065-32 [I,A]

AB A polyester was prepared by polycondensing a polyalkylene glycol with mol. weight ≥ 600 with 1 mol trimellitic anhydride (I)/OH groups of polyalkylene glycol in the presence of a polyphosphoric acid. Thus a mixture of polyethylene glycol (mol. weight 2120) 106, I 19.2, and polyphosphoric acid 20 parts was polycondensed .apprx.5 h at 170° to give a polyether polyester [9038-57-7].

ST polyether polyester manuf; polyphosphoric acid polyester manuf

IT Polymerization
 (of polyalkylene glycols with trimellitic anhydride, in presence of polyphosphoric acids)

IT Polyphosphoric acids
 RL: USES (Uses)
 (polyether polyester manufacture in presence of)

IT Polyethers
 RL: PREP (Preparation)
 (polyester-, manufacture of, from polyalkylene glycols and trimellitic anhydride)

IT Polyesters, preparation
 RL: PREP (Preparation)
 (polyether-, manufacture of, from polyalkylene glycols and trimellitic anhydride)

IT 9038-57-7P 56602-87-0P 64155-06-2P elected species
 RL: PREP (Preparation)
 (manufacture of, in presence of polyphosphoric acids)

TMA

RN 64155-06-2 REGISTRY

ED Entered STN: 16 Nov 1984

CN 5-Isobenzofurancarboxylic acid, 1,3-dihydro-1,3-dioxo-, polymer with
 α -hydro- ω -hydroxypoly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)] (9CI) (CA
INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], α -hydro- ω -hydroxy-, polymer
with 1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxylic acid (9CI)

OTHER NAMES:

CN Polypropylene glycol-trimellitic anhydride copolymer

MF (C9 H4 O5 . (C3 H6 O)n H2 O)x

CI PMS

PCT Polyester, Polyester formed, Polyether

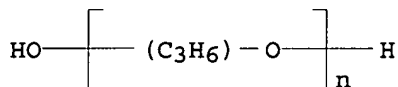
LC STN Files: CA, CAPLUS

CM 1

CRN 25322-69-4

CMF (C3 H6 O)n H2 O

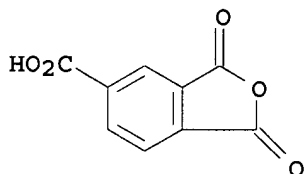
CCI IDS, PMS



CM 2

CRN 552-30-7

CMF C9 H4 O5



2 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)

1 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA

2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 1977-45847Y

DERWENT-WEEK: 197726

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyester prodn.- by reacting a polyalkylene ether
polyol with trimellitic anhydride in the presence of
polyphosphoric acid

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI ELECTRIC CORP[MITQ]

PRIORITY-DATA: 1975JP-0135811 (November 12, 1975)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 52059700 A</u>	May 17, 1977	N/A	000	N/A
JP 84001295 B	January 11, 1984	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G065/32

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52059700A

BASIC-ABSTRACT:

Prodn. comprises reacting a polyalkylene ether polyol (I) having ≥ 2 hydroxy groups in the mole and mol. wt. >600 with trimellitic anhydride (II) in the presence of polyphosphoric acid (III). The reaction is conducted at $150-250$ (180-230) degrees C.

(II) is employed at about 1 mol. per OH gp. in (I). The amts. of (III) is 0.1-20 pts. wt. per 100 pts. wt. of the reactants.

TITLE-TERMS: POLYESTER PRODUCE REACT ETHER TRIMELLITIC ANHYDRIDE PRESENCE ACID

DERWENT-CLASS: A25

CPI-CODES: A02-A11; A05-E05; A05-H01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 010 02& 02 028 035 038 075 106 143 146 147 155 163 168 228
239 262 293 336 344 575 583 589 689 692 720 725



特 許 願 2

昭和 50 年 11 月 12 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 サンムスイツ セインホウホフ
酸無水物の製造方法
2. 発明者 エステル重合体
住 所 アヲカサシイナシシズアサナノ
尼崎市南清水字中野80番地
三菱電機株式会社 中央研究所内
- 氏 名 フカミ アキラ (ほか1名)
不 可 三 晃
3. 特許出願人 郵便番号 100
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
名 称 (601)三菱電機株式会社
代表者 池 藤 貞 和
4. 代 理 人 郵便番号 100
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
三菱電機株式会社内
氏 名 (6699)井理士 葛野 信一
5. 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1通
(2) 図 面 1通
(3) 委 任 状 1通
(4) 出願書請求書 1通

50 13581

明 細 書

1. 発明の名称 エステル重合体
酸無水物の製造方法
2. 特許請求の範囲
1 分子中に少なくとも2個以上の水酸基を有する分子量600以上のポリアルキレンエーテルポリオールの水酸基1個に対して、トリメリット酸無水物の1モル程度を反応させるに際し上記反応をポリリン酸の存在下で行なうことを特徴とする酸無水物エステル重合体の製造方法。
3. 発明の詳細な説明
本発明は、末端に酸無水物基を有するエステル重合体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、トリメリット酸無水物とポリアルキレンエーテルポリオールとのエステル交換反応をより充分に、効果的に行なう方法としてポリリン酸の存在下で行なうことを特徴とした酸無水物エステル重合体の製造方法に関するものである。
従来、トリメリット酸無水物またはその誘導

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-59700

④公開日 昭52.(1977) 5.17

②特願昭 50-13581/1

②出願日 昭50.(1975) 11.12

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7/33 45
7/33 45

⑤日本分類

26(5)H1
26(5)H02

⑤ Int. Cl²

C08G 65/32

識別
記号

体を用いたポリオールとのエステル交換反応は
(1)クロロホルミルフタル酸無水物とグリコール成分との反応、(2)トリメリット酸無水物とグリコールの酢酸エステルとの反応、(3)トリメリット酸無水物とグリコール成分との直接エステル交換反応などが知られている。

しかるに前記(1)(2)の反応においては、反応温度は比較的低温、反応生成物も、グリコール当量に対応した酸無水物エステルが得られる等の利点があるにも拘わらず、反応中に発生する有毒な塩酸ガス、および酢酸などは、反応装置を腐蝕させるのみならず、環境汚染源として無視し得ないものであり、環境上のみならず経済性にも問題がある。

また、前記(3)の方法では、上記欠点は、有していないが反応温度が比較的高いため(約200℃以上)、反応中にトリメリット酸が昇したり、低分子量グリコールの揮発などが起り、化学当量比を著しく不均衡なものとして、酸無水物基含有量を低下させる原因となつている。

しかしながら、このトリメリット酸無水物エステルは、用途もひろく耐熱性樹脂原料、エポキシ樹脂硬化剤、ゴム状弾性体用材料として有用なもので、経済的に真に有利な製造方法の開発が強く望まれているところである。

本発明者らは、上述した欠点を排除し、ポリアルキレンエーテルポリオールグリコール基がトリメリット酸無水物と化学量論的反応によつてエステル交換され、酸無水物エステルが生成させるには、ポリリン酸を用いることにあるとの課題をえ、種々研究を重ねた結果、ポリエステル化反応を妨害する要因が低分子量グリコールにあり、反応系中における形態が低分子量グリコールの表面をポリリン酸で覆われた状態となることを究明した。この現象を排除するには分子量の大きなグリコールが必須であり、かかる状態で用いられるポリリン酸はエステル交換反応を促進させる触媒作用と併せて、脱水剤として働き、また、ポリリン酸のトリメリット酸への親和性が該エステル交換反応に、希に有

効であることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は1分子中に少なくとも2個以上の水酸基を有する分子量600以上のポリアルキレンエーテルポリオールの水酸基1個に対して、トリメリット酸無水物の1モル程度を反応させるに際し、上記反応をポリリン酸の存在下で行なう酸無水物エステル重合体の製造方法である。

本発明におけるポリリン酸の添加量としては、反応物の100重量部に対して0.1~20重量部が添加されるが、上記範囲外の0.1重量部以下では、反応中に生成する水によつて希釈され、反応触媒的な効果を著しく減少させるので好ましくない。また、20重量部以上では、反応をスムーズに行なうために好ましきことではあるが、反応終了後、生成した酸無水物エステル中に残存したままとなるため、電気絶縁材料として用いた場合、その後の電気特性を著しく低下させて、特殊な用途にしか応用することができない。

しかし本発明の使用範囲内であれば、残存するリン酸は諸特性に殆んど影響しないばかりか、難燃性については、むしろ効果的であることが分つた。

本発明で行う反応温度は、150℃から250℃で行なわれるが好ましくは、180℃から280℃の温度が選ばれる。反応中は、一部の溜出も認められるが、グリコール成分あるいはトリメリット酸などの揮発は、例えば200℃以上にあげても認められなかつた。反応率は通常無溶剤で行なうが、適当な有機溶剤に溶解して反応することも出来る。用いる溶媒としては、芳香族炭化水素等、脂肪族炭化水素系、ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

本発明に用いるポリアルキレンエーテルポリグリコールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコールなど、1分子中に少なくとも2個以上の水酸基を有する重合体が挙げられる。

またポリリン酸としては、基本的に五酸化リンを基として製造されるものが、組成的にオルトリリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸など、縮合構造をもつ縮合体から構成されたものである。

これらの方法から得られるトリメリット酸無水物エステルはエポキシ樹脂と混合、硬化することにより可撓性と弾性のある硬化樹脂とすることも出来るし、また芳香族ジアミン類との反応からイミド重合体とすることも出来、必要に応じて充填剤、着色剤を添加することができる。

次に、具体例を挙げて本発明を説明する。

実施例1

攪拌機、還流器をとりつけた反応容器に、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(分子量1150、OH価96)の115部とポリリン酸の20部を入れ、180℃まで昇温した後、トリメリット酸無水物の88.4部を加え、220℃で4時間反応させて反応を終る。

得られた生成物の赤外吸収スペクトルは、1880

cm^{-1} 1760 cm^{-1} 、1785 cm^{-1} および 1785 cm^{-1} に、酸無水物基とエステル基との吸収が認められ、一方 8400 cm^{-1} のヒドロキシル基、および 1710 cm^{-1} の遊離がキシル基の吸収が認められず、トリメリット酸エステル無水物を確認した。また酸無水物の開環率は

$$\left(= \frac{2(\text{試料の半エステル化物の価値}) - (\text{試料の全価値})}{\text{試料の全価値}} \right) \times 100$$

は 20% であつた。

実施例 2

四つ口フラスコに冷却器、攪拌機をとりつけポリプロピレングリコール（分子量 1200、OH 価 90）121 部と無水トリメリット酸 88.4 部、ポリリン酸 2 部を入れ、200℃ まで昇温した。この間、水の流出が始まりさらに 220℃ にまで加熱をつづけて、約 80 部の水を流出させ、反応を終つた。

えられた生成物の赤外吸収スペクトルは、

1880 cm^{-1} 、1760 cm^{-1} 、1785 cm^{-1} および 1090 cm^{-1} に酸無水物基とエステル基の

を反応系外に除いた。

得られた生成物の赤外吸収スペクトルは、実施例 1 と同様な位置に特性吸収があることを示しトリメリット酸エステル無水物であることを認めた。また酸無水物の開環率は 20% である。

参考例

四つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール（分子量 2500、OH 価 48）1800 部に無水トリメリット酸 192 部を入れ、かきまぜながら窒素ガスを流しつつ、200℃ まで、室温から 100 分かけて昇温した。

200℃ で 60 分保持して、発生する水を留去しつつ、さらに 250℃ まで反応温度を上げて 80 分その温度を保つた後、減圧下 10 mm Hg で 80 分かかり生成する水を完全に除去した。留去された水は 18 部であつた。

得られた生成物の赤外吸収スペクトルは、1880 cm^{-1} 、1760 cm^{-1} 、1785 cm^{-1} に酸無水物基とエステル基との吸収が認められるが、8440 cm^{-1} 附近にも水酸基の弱い吸収が、また 1710

特開昭52-59700(3)

吸収があり、ヒドロキシル基とカルボキシル基の 8400 cm^{-1} と 1710 cm^{-1} の吸収は全く認められず、トリメリット酸エステル無水物を確認した。また酸無水物の開環率は 18% である。

実施例 3

ポリエチレングリコール（分子量 2120、OH 価 58）106 部と無水トリメリット酸 182 部、ポリリン酸 20 部を四つ口フラスコに入れ、170℃ まで昇温し、約 5 時間反応させた。この間に約 10 部の水の流出を認めた。得られた生成物の赤外吸収スペクトルは、実施例 1 と同様な吸収を示し、トリメリット酸エステル無水物であることを確認した。また酸無水物の開環率は 21% である。

実施例 4

四つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール（分子量 2500 OH 価 48）、180 部と無水トリメリット酸 182 部、ポリリン酸 2 部を入れて、180℃ で 1 時間、200℃ で 2 時間、250℃ で 1 時間加熱して、10 部の水

cm^{-1} には、カルボキシル基の吸収も認められた。化学分析による開環率は、88% であつた。

代理人 葛野 信一

a 前記以外の発明者

住 所

〒500-0001 岐阜市南清水字中野80番地
三菱電機株式会社 中央研究所内

氏 名

モリ ワキ トシ マ
森 脇 紀 元